

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-290692

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

21/06

21/06

A

21/08

21/08

A

35/06

35/06

J

H

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-93579

(22) 出願日

平成10年(1998)4月6日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

(71) 出願人 391016842

岐阜県

岐阜県岐阜市藪田南2丁目1番1号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 恩田 博宣

(72) 発明者 埜田 博史

名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号

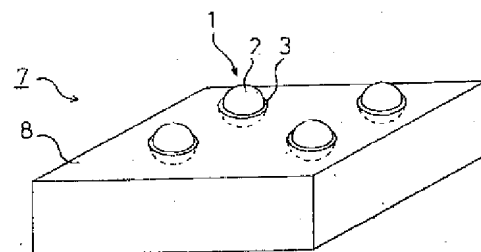
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒及びその製造方法並びに光触媒含有成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒の耐久性を向上させ、多孔体に担持する光触媒粒子の量を調節して光触媒活性を調節できるとともに、セラミックス膜の細孔を目的に合わせてより多彩に形成させた光触媒及びその製造方法、並びに光触媒をより多くの用途に適用できるように構成した光触媒含有成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 光触媒は、アナターゼ型の酸化チタンである光触媒粒子又は光触媒粒子を担持した多孔体の表面を、孔径1nm〜10μmのほぼ均一な細孔を有し光触媒として不活性なセラミックス膜で被覆したものである。この細孔は、有機基を有する膜の加熱焼成、薬剤溶解性セラミックスを含む膜の溶解又は膜の内側に含浸した溶媒の放出により形成される。光触媒含有成形体7は、光触媒1を基材8に練り込んで成形した後、成形体7表面に存在する基材8及びセラミックス膜3を溶解して製造され、光触媒粒子2の一部を露出したものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔体表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持するとともに、その表面を、細孔を有し光触媒として不活性なセラミックス膜で被覆した光触媒。

【請求項2】 前記セラミックス膜の細孔がほぼ均一で、その孔径が1 nm～10 μmの範囲内にある請求項1に記載の光触媒。

【請求項3】 光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を、有機基を有し、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で被覆した後、加熱焼成する光触媒の製造方法。

【請求項4】 所定の薬剤に溶解する性質を有するセラミックスと、所定の薬剤に溶解しない性質を有するセラミックスとを混合したセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を被覆した後、加熱焼成し、所定の薬剤で溶解する光触媒の製造方法。

【請求項5】 光触媒粒子の表面細孔又は光触媒粒子を担持した多孔体の孔部に溶媒を含浸させた後、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は多孔体の表面を被覆し、次いで加熱、加圧、減圧及び焼成の少なくとも1種の処理法によって内在する溶媒を放出又は消失させる光触媒の製造方法。

【請求項6】 光触媒として不活性なセラミックス膜で被覆した光触媒を含有する基材を所定形状に成形した成形体であって、表面に存在する光触媒粒子の一部を露出した光触媒含有成形体。

【請求項7】 前記基材表面の少なくとも一部を、基材を溶解する薬剤で溶解するとともに、光触媒粒子を被覆するセラミックス膜を、セラミックス膜を溶解する薬剤で溶解する請求項6に記載の光触媒含有成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】この発明は、悪臭、空気中の有害物質、汚れの分解除去、廃水処理、浄水処理、抗菌、抗カビ等の環境浄化材料として用いられる光触媒及びその製造方法、並びに光触媒を塗料や有機繊維、合成樹脂等に練り込んだ光触媒含有成形体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、酸化チタン等の光触媒粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射することによって、その表面に正孔と電子が発生することが知られていた。それらは、温度に換算すると3万℃以上という強力な酸化還元力を有し、この力によって消臭、水質浄化、抗菌等の機能を発現させるために、環境浄化素材として広く使用されていた。

【0003】特開平9-276706号公報では、有機高分子を添加したセラミックスのゾル液で、アナターゼ

型結晶構造の酸化チタン光触媒粒子（チタニア）表面を被覆した後、加熱焼成することによって製造される光触媒粒子及びその製造方法が開示されている。この光触媒粒子は、光触媒粒子の表面が光触媒として不活性で、かつ表面に細孔を有したセラミックス膜によって被覆されている。さらに、この光触媒粒子は、細孔の底に酸化チタン光触媒粒子が露出した状態となっているため、有機繊維や合成樹脂等に練り込んで使用しても、有機繊維等に分解を生じることなく、光の照射によって環境浄化を行うことができるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記従来の光触媒粒子では、耐久性があまり高くないうえ、光触媒粒子の量を調節して形成させることが難しかった。また、従来の光触媒では、セラミックス膜の細孔を目的に応じた多彩な孔径、量、分布密度又は膜厚に製造することが困難であった。さらに、従来の光触媒は、より多くの用途展開が見込める繊維、塗料、合成樹脂等の有機素材への応用については、ほとんど進んでいないのが現状である。

【0005】この発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、光触媒の耐久性を向上させ、多孔体に担持する光触媒粒子の量を調節して光触媒活性を調節できるとともに、セラミックス膜の細孔を目的に合わせてより多彩に形成させた光触媒及びその製造方法を提供することにある。その他の目的とするところは、光触媒をより多くの用途に適用できるように構成した光触媒含有成形体及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の光触媒は、多孔体表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持するとともに、その表面を、細孔を有し光触媒として不活性なセラミックス膜で被覆したものである。

【0007】請求項2に記載の光触媒は、請求項1に記載の発明において、前記セラミックス膜の細孔がほぼ均一で、その孔径が1 nm～10 μmの範囲内にあるものである。

【0008】請求項3に記載の光触媒の製造方法は、光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を、有機基を有し、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で被覆した後、加熱焼成するものである。

【0009】請求項4に記載の光触媒の製造方法は、所定の薬剤に溶解する性質を有するセラミックスと、所定の薬剤に溶解しない性質を有するセラミックスとを混合したセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を被覆した後、加熱焼成し、所定の薬剤で溶解するものである。

【0010】請求項5に記載の光触媒の製造方法は、光触媒粒子の表面細孔又は光触媒粒子を担持した多孔体の孔部に溶媒を含浸させた後、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は多孔体の表面を被覆し、次いで加熱、加圧、減圧及び焼成の少なくとも1種の処理法によって内在する溶媒を放出又は消失させるものである。

【0011】請求項6に記載の光触媒含有成形体は、光触媒として不活性なセラミックス膜で被覆した光触媒を含有する基材を所定形状に成形した成形体であって、表面に存在する光触媒粒子の一部を露出したものである。

【0012】請求項7に記載の光触媒含有成形体の製造方法は、請求項6に記載の発明において、前記基材表面の少なくとも一部を、基材を溶解する薬剤で溶解するとともに、光触媒粒子を被覆するセラミックス膜を、セラミックス膜を溶解する薬剤で溶解するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、この発明を具体化した実施形態を図面に基いて詳細に説明する。光触媒1は、図1(a)に示すように、ほぼ球状の光触媒粒子2及びその表面を被覆する光触媒として不活性なセラミックス膜3から構成されている。また、光触媒1は、図1(b)に示すように、ほぼ球状の光触媒として不活性な多孔体4、その表面の多数の孔部5に担持された光触媒粒子2及びそれらの表面を被覆する光触媒として不活性なセラミックス膜3から構成することもできる。このセラミックス膜3は、多数の細孔6を全面に有しており、これらの細孔6を通して光触媒粒子2の一部が外部に露出されるようになっている。

【0014】多孔体は、その表面に均一に分散された多数の孔部が形成されている。この多孔体は、光触媒として不活性な物質である活性アルミナ、シリカゲル、活性炭、酸化チタン、ゼオライト、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸性白土、ベントナイト、ケイソウ土、粘土焼結体、発泡ガラス及び軽石の少なくとも1種を用いて形成される。この多孔体の大きさは、特に限定されるものではないが、有機繊維や合成樹脂等の担持体中に練り込んで使用される場合が多いことを考えると、 μm オーダー以下のものが好ましい。

【0015】光触媒粒子は、ほぼ球状に成形されている。この光触媒粒子は、優れた光触媒機能を有するとともに、化学的に安定であり、かつ無害であるものが使用される。この条件を満たすものとして、酸化チタンが特に好ましい。光触媒粒子の結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型及びブルックait型が知られているが、光触媒活性が非常に高いことから、アナターゼ型のものを使用するのが好ましい。この光触媒粒子は、塗料や化粧品、歯磨き粉、食料品等に添加されて使用することができる。

【0016】また、光触媒粒子は、導電性物質とともに

使用されることによって触媒効果が向上することから、この光触媒粒子の表面に白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛等の金属を担持させるのが好ましい。このようにした場合、これらの金属の触媒作用によって、光触媒粒子の光触媒活性が一層増大される。

【0017】セラミックス膜は、光触媒として不活性なセラミックスの超微粒子を主原料として構成され、光触媒粒子又は光触媒粒子を担持した多孔体の表面全体を膜状に被覆している。このセラミックス膜は、光触媒として不活性なアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、カルシア及びアモルファスのチタニアの少なくとも1種であるセラミックス粒子を使用して形成される。さらに、この膜は、膜を貫通する多数の細孔を全体に渡って有している。そして、この細孔の孔径以下の物質は、細孔を通して膜の内外を自由に出入りできるようになっており、光触媒粒子の一部は、この細孔を通して外部に露出された状態になっている。

【0018】次に、上記の光触媒の製造方法について詳細に説明する。第1の製造方法による光触媒は、光触媒として不活性であり、かつ有機基を有する金属アルコキシドを含むセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は光触媒粒子を担持する多孔体表面を膜状に被覆し、噴霧乾燥させた後に加熱焼成することによって、膜材の有機分を消失させて多孔質化するものである。

【0019】セラミックスのゾル液は、有機基を有する金属アルコキシド、金属塩及び必要に応じて有機基を有しない金属アルコキシド又はセラミックスからなる混合液を用いて調製される。このセラミックスのゾル液は、金属アルコキシド若しくはそれらが加水分解して粒子化したもの、セラミックスの超微粒子又はそれらの混合物を、水、アルコール類、アセトン、トルエン、キシレン、ベンゼン等の溶媒又はこれらの混合液に懸濁させることによって調製される。但し、ここで使用されるセラミックスは、いずれも光触媒として不活性である必要がある。

【0020】このとき、必要に応じて酸又はアルカリを添加してセラミックスのゾル液のpHを調整する。また、光触媒粒子又は光触媒粒子を担持する多孔体表面への浸透性を高めることができる界面活性剤を添加してもよい。さらに、このセラミックスのゾル液中にモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルコールアミン類、又はジエチレングリコール等のグリコール類を添加すると、濁りが消失して均一で透明な溶液が得られることから、高性能の光触媒を製造することができる。

【0021】有機基を有しない金属アルコキシドとしては、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、マグネシウ

ム、カルシウム、チタニウム、リチウム、ナトリウム、銅、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、ホウ素、ガリウム、イットリウム、ゲルマニウム、リン、スカンジウム、バナジウム、タンタル、タングステン、ランタン及びニオブの少なくとも1種の金属とメタノールやエタノール等のアルコールとの化合物からなるものが、必要の応じて好適に配合される。また、有機基を有しないセラミックスとしては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、カルシア及びアモルファスのチタニアの少なくとも1種が、必要の応じて好適に配合される。

【0022】有機基を有する金属アルコキシドとしては、上記の有機基を有しない金属アルコキシドに、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ビニル基、メタクリロイル基、エポキシ基、グリシドキシ基、メルカプト基、アミノ基、ジアミノ基及びウレイド基の少なくとも1種の有機基を有するものが好適に配合される。

【0023】金属塩としては、上記の有機基を有しない金属アルコキシドとして列挙された金属の酢酸塩、シュウ酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ステアリン酸塩、乳酸塩、アセチル酢酸塩等の有機酸塩のうちから好適なもの配合される。

【0024】セラミックス膜の細孔は、光触媒粒子が平均して露出されるように、全体に渡ってほぼ均一に形成されるのが好ましい。この細孔は、膜に配合された有機基を有する金属アルコキシドの有機基が、加熱焼成によって消失されることにより形成される。即ち、細孔は、セラミックス膜における有機基の占有空間が、有機基の消失によって空洞となって残されたものである。

【0025】細孔の孔径は、セラミックスのゾル液に配合される有機基を有する金属アルコキシドの有機基の大きさ（化学組成量）又は数によって決定することができる。即ち、有機基の化学組成量の大きい金属アルコキシド又は1分子内に多くの有機基を有する金属アルコキシドを配合した場合、孔径の大きな細孔を形成することができる。

【0026】細孔の孔径としては、1nm～10μmの範囲内でほぼ均一であることが好ましい。前記のほぼ均一とは、細孔径の分布について、細孔径の平均値から±50%の細孔径の範囲内にほぼ95%以上が分布していることを示す。この孔径が1nm未満の場合、気相又は液相中の微小な有害物質の吸着が物理的に妨げられるうえ、光触媒粒子の露出度が減少して十分な光の照射が受けられない。逆に、孔径が10μmを越える場合には、微小な有害物質以外の無毒化することが困難な巨大物質の侵入を許すことによって、細孔が塞がれてしまうおそれが生じる。また、有機基の大きさは、1～1000Åの範囲内であるものが好ましい。このとき、セラミックス膜の細孔の孔径を1nm～10μmの範囲内に形成させることが容易になる。

【0027】細孔の量は、有機基を有する金属アルコキシド及び有機基を有しない金属アルコキシド又はセラミックスとの配合割合を変化させることによって調節することができる。即ち、有機基を有する金属アルコキシドの配合割合を増加させた場合、セラミックス膜に形成される細孔の量を増加させることができる。同様に、細孔の分布密度は、有機基を有する金属アルコキシドの配合割合によって調節され、この配合割合を増加させることによって、分布密度を高めることができる。

【0028】セラミックス膜の膜厚は、金属アルコキシド若しくはセラミックスの添加量、細孔の孔径又は数（気孔率）によって調節することができる。即ち、金属アルコキシド若しくはセラミックスの添加量を増加させること、細孔の孔径を大きく形成させること又は気孔率を増加させることによって、セラミックス膜を厚く形成することが可能である。

【0029】この光触媒を加熱焼成する際の温度は、700℃以下であることが望ましい。また、アモルファスのチタニアからなるセラミックスは400℃以下、その他のセラミックスは600℃以下で加熱焼成するとさらに望ましい。この温度がアモルファスのチタニアからなるセラミックスの場合は400℃、その他のセラミックスの場合に600℃より高いと、セラミックス膜が粒成長を起こし、表面に島状の突起が盛り上がったような形状になり、孔径や膜厚等を容易に制御することができない。さらに、700℃を越える温度で加熱焼成した場合には、光触媒粒子がルチル型の結晶形に変化することによって、低活性の光触媒が生成される。

【0030】次に、第2の製造方法による光触媒は、所定の薬剤に溶解するセラミックス（以下、薬剤溶解性セラミックスと記載する）及びその薬剤に溶解しないセラミックス（以下、薬剤非溶解性セラミックスと記載する）を含むセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は光触媒粒子を担持する多孔体表面を被覆し、加熱焼成後に薬剤で選択的に薬剤溶解性セラミックスを溶解させて多孔質化するものである。

【0031】この所定の薬剤は、薬剤溶解性セラミックスを溶解することができる強酸又は強アルカリが好適に使用される。その他、加熱焼成温度やセラミックスのゾル液の調製に用いられる溶媒等は、第1の製造方法による光触媒の場合と同様に適宜決定される。

【0032】薬剤とセラミックスとの好適な組合せの例として、強酸であるフッ酸に対しては、溶解性を有する珪素又はジルコニウムを含むセラミックス、及び溶解性を有しないアルミニウム又はチタニウムを含むセラミックスが用いられる。この薬剤溶解性セラミックスは、珪素又はジルコニウムの金属アルコキシドのモノマー、これらを加水分解して粒子化させたもの及びシリカ又はジルコニアの微粒子から選ばれる少なくとも1種のセラミックスである。一方、薬剤非溶解性セラミックスは、ア

ルミニウム又はチタニウムの金属アルコキシドのモノマー、これらを加水分解して粒子化させたもの及びアルミナ又はチタニアの微粒子から選ばれる少なくとも1種である。

【0033】また、硫酸に対しては、溶解性を有するジルコニウム又はチタニウムを含むセラミックス、及び溶解性を有しないアルミニウム又は珪素を含むセラミックスが用いられる。この薬剤溶解性セラミックスは、ジルコニウム又はチタニウムの金属アルコキシドのモノマー、これらを加水分解して粒子化させたもの及びジルコニア又はチタニアの微粒子から選ばれる少なくとも1種のセラミックスである。一方、薬剤非溶解性セラミックスは、アルミニウム又は珪素の金属アルコキシドのモノマー、これらを加水分解して粒子化させたもの及びアルミナ又はシリカの微粒子から選ばれる少なくとも1種である。

【0034】水酸化ナトリウム等の強アルカリに対しては、溶解性を有する珪素又はチタニウムを含むセラミックス、及び溶解性を有しないアルミニウム又はジルコニウムを含むセラミックスを用いることができる。この薬剤溶解性セラミックスは、珪素又はチタニウムの金属アルコキシドのモノマー、これらを加水分解して粒子化させたもの及びシリカ又はチタニアの微粒子から選ばれる少なくとも1種のセラミックスである。一方、薬剤非溶解性セラミックスは、アルミニウム又はジルコニウムの金属アルコキシドのモノマー、これらを加水分解して粒子化させたもの及びアルミナ又はジルコニアの微粒子から選ばれる少なくとも1種である。

【0035】セラミックス膜の細孔は、光触媒粒子が平均して露出されるように、全体に渡ってほぼ均一に形成されるのが好ましい。この細孔は、膜に配合された複数種類の金属アルコキシド等を加熱焼成することによって生じた複数種類のセラミックスのうちの薬剤溶解性セラミックスが、薬剤によって選択的に溶解され、それら溶解されたセラミックスの占有空間が空洞となったものである。

【0036】細孔の孔径は、薬剤溶解性セラミックス若しくはそれを生成させる金属アルコキシドの配合量、この金属アルコキシドを加水分解して得られるゾル粒子の粒子径又は配合される薬剤溶解性セラミックス微粒子の粒子径によって決定することができる。即ち、上記セラミックス若しくは金属アルコキシドの配合量を多くすること又はゾル粒子の粒子径の大きいもの若しくはセラミックス微粒子の粒子径の大きいものを配合させることによって、孔径の大きい細孔を形成させることができる。細孔の孔径としては、第1の製造方法による光触媒と同様に、1nm～10 μ mの範囲内でほぼ均一であることが好ましい。また、上記ゾル粒子及びセラミックス微粒子の粒子径は、1～1000Åの範囲内であるものが好ましい。このとき、セラミックス膜の細孔の孔径を1n

m～10 μ mの範囲内でほぼ均一に形成させることが容易になる。

【0037】細孔の量は、薬剤溶解性セラミックス若しくはそれを生成させる金属アルコキシドの添加量、又は薬剤非溶解性セラミックスを生成させる金属アルコキシドに対する配合割合によって決定することができる。即ち、薬剤溶解性セラミックス又はそれを生成させる金属アルコキシドの添加量を増加させることによって、細孔の量を増加させることができる。同様に、細孔の分布密度は、薬剤溶解性セラミックス又はそれを生成させる金属アルコキシドの配合割合によって調節され、この配合割合を増加させることによって分布密度を高めることができる。

【0038】セラミックス膜の膜厚は、金属アルコキシド若しくはセラミックスの添加量、細孔の孔径又は気孔率によって決定することができる。即ち、金属アルコキシド若しくはセラミックスの添加量を増加させること、孔径を大きく形成させること又は気孔率を上げることによって、セラミックス膜を厚く形成することができる。

【0039】第3の製造方法による光触媒は、表面に細孔を有する光触媒粒子の細孔又は光触媒粒子を担持する多孔体の孔部に溶媒を含浸させた後、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で光触媒粒子又は多孔体表面を被覆し、次いで内在する溶媒を放出又は消失させる処理をするものである。この内在する溶媒を放出又は消失させる処理は、加熱、加圧、減圧及び焼成の少なくとも1種の処理であり、これらの処理によって、溶媒がセラミックス膜を通過して放出又は消失する際に通る通路が細孔として残される。

【0040】使用される溶媒としては、表面張力が小さくて光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部に浸透しやすいものが好適に使用される。また、表面張力が小さくない溶媒であっても、界面活性剤を含有させることによって、表面張力を小さくさせて使用することや、光触媒粒子又は多孔体表面を溶媒で被覆した後に脱気することによって、光触媒粒子又は多孔体表面に十分に浸透させることも可能である。さらに、溶媒として、セラミックスのゾル液の溶媒と同じものが使用される場合、形成されるセラミックス膜は、光触媒粒子又は多孔体の表面に強固に密着されることから好ましい。一方、この溶媒とセラミックスのゾル液の溶媒との性質が大きく異なる場合、密着性は多少減少するが、比較的大きい細孔を形成させることが可能である。その他、加熱焼成温度等は、第1の製造方法による光触媒の場合と同様に適宜決定される。

【0041】加熱処理によって製造される場合、溶媒で含浸され、さらにセラミックス膜で被覆された光触媒は、溶媒の脱離温度を越えて加熱されることによって、溶媒が膜を破って放出し始め、さらに温度を上げると残りの溶媒が分解放出されて細孔が形成される。そして、

セラミックス膜が完全に酸化物になる温度まで加熱されると、溶媒の放出によって生じた細孔は、より強固なものとして形成される。

【0042】圧力処理によって製造される場合、溶媒で含浸され、さらにセラミックス膜で被覆された光触媒は、溶媒の脱離圧力以下に減圧されることによって、溶媒が膜を破って放出し始めて多孔質化が進行する。その後、加熱処理をすることによって、残りの溶媒が分解放出され、より多くの細孔が形成される。そして、セラミックス膜が完全に酸化物になる温度まで加熱されると、溶媒の放出によって生じた細孔は、より強固なものとして形成される。

【0043】また、加熱処理と圧力処理とを併用する場合、形成される細孔は、ゆがんだ形状となり難いと同時に、比表面積の大きなものを形成することができる。さらに、加熱処理と圧力処理とを同時に、かつ急激に行う場合、多孔質化を一層促進させることができる。

【0044】セラミックス膜の細孔は、光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部が全体に渡って均一に形成されたうえ、溶媒が光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部に確実に含浸されることによって、ほぼ均一に形成され得る。

【0045】細孔の孔径は、光触媒粒子又は多孔体の表面の状態に大きく依存することから、それらの状態を適宜選択することによって、セラミックス膜の細孔を制御することが可能である。即ち、光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部の大きさを大きくすることによって、孔径の大きい細孔を形成させることができる。この細孔の孔径としては、第1の製造方法による光触媒と同様に、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内でほぼ均一であることが好ましい。

【0046】細孔の量は、光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部の気孔率によって決定することができる。即ち、光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部の気孔率を増加させることによって、細孔の量を増加させることができる。同様に、細孔の分布密度は、光触媒粒子の細孔又は多孔体の孔部の気孔率を増加させることによって高めることが可能である。

【0047】セラミックス膜の膜厚は、セラミックス膜を構成する金属アルコキシド若しくはセラミックスの添加量、セラミックス膜の細孔の孔径又は気孔率によって決定することができる。即ち、金属アルコキシド若しくはセラミックスの添加量を増加させること、孔径を大きく形成させること又は気孔率を上げることによって、セラミックス膜を厚く形成することができる。

【0048】以上のように製造された光触媒は、悪臭や窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)等の空気中の有害物質や水中に溶解している有機溶媒、或いは農薬等の環境を汚染する有機化合物等を分解除去するために、これらの有害物質が発生する近辺で、十分な光の照射が得られる場所に置かれて使用される。この照射され

る光は、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ等の人工光又は太陽光が好適に使用される。

【0049】気相又は液相中に存在するこれらの有害物質は、媒体である空気や水の中を漂って、光触媒表面のセラミックス膜に到達する。このセラミックス膜は、多くの細孔を有する多孔質膜となっていることから、これらの有害物質を積極的に吸着させる性質を有している。細孔に吸着された物質は、その奥に露出され、気相又は液相と接している光触媒粒子表面に到達する。

【0050】光触媒粒子は、細孔を通して継続的に到達する人工光又は自然光から、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光の照射を受けて、その表面に正孔及び電子が継続的に発生している状態にある。この化学的に不安定な状態にある正孔及び電子は、近辺に存在する空気や水、或いはその他の物質を酸化還元することにより、消滅して安定な状態に戻る。この過程で、光触媒粒子表面に接触している前記の有害物質は、正孔及び電子によって酸化還元され、時には周辺に存在する物質を巻き込みながら化学反応が引き起こされて無毒化される。この反応は、空気や水に対するよりも強力に有害物質等に作用する。

【0051】その結果、有害物質はより無害な物質へと変化する。この化学反応は、光触媒粒子に十分な光の照射がされている間は継続的に引き起こされ、有害物質は連続的に分解除去される。また、この酸化還元作用は、微生物やカビが光触媒粒子に接触する場合にも、それらの細胞構成成分を強力に酸化還元して死滅させることによって殺菌効果が発揮される。

【0052】光の照射を受けていない暗時において、光触媒表面の多孔質膜は、これらの有害物質や微生物等を継続的に吸着し、濃縮する役割を担っている。また、この光触媒は、非常に強力な酸化還元性触媒であることから、二酸化炭素やフロン、有毒ガス等の分解触媒、アルコールの脱水、脱水素化反応触媒等としても利用することが可能である。

【0053】次に、光触媒含有成形体及びその製造方法を図面に基づいて説明する。光触媒含有成形体7は、図2に示すように、所定の薬剤に溶解する性質を有し、かつ光触媒として不活性なセラミックス膜3で光触媒粒子2を被覆した光触媒1を、基材8に練り込むことによって仮成形される。さらに、光触媒含有成形体7は、その表層の基材8及び光触媒1を被覆するセラミックス膜3を所定の薬剤により溶解させて、成形体7の最表層に存在する光触媒粒子2を露出させ、十分な洗浄後に乾燥させることによって完成される。

【0054】光触媒含有成形体に担持される光触媒粒子は、優れた光触媒機能を有するとともに、化学的に安定であり、かつ無害であるアナターゼ型の酸化チタンであ

ることが望ましい。また、この光触媒粒子は、触媒効果を向上させるために、その表面に導電性物質を担持させることも可能である。

【0055】光触媒粒子を被覆するセラミックス膜は、薬剤溶解性を有する金属アルコキシド若しくはそれらが加水分解して粒子化したもの、薬剤溶解性セラミックスの超微粒子又はそれらの混合物が適宜選択して使用される。このセラミックス膜は、セラミックスのゾル液を作製して光触媒粒子表面を膜状に被覆させ、噴霧乾燥後に加熱焼成することによって得られる。このようにして形成される光触媒粒子表面を被覆するセラミックス膜は、光触媒粒子を隙間なく覆っており、細孔を有しないものである。その他、加熱焼成温度やセラミックスのゾル液の調整に用いられる溶媒等は、第1の製造方法による光触媒の場合と同様に適宜決定される。

【0056】このセラミックス膜で被覆された光触媒を担持する基材は、あらゆる種類の化学合成材料を使用して成形することが可能である。この基材の例としては、ポリエチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、デンプンシート等を原料とする有機繊維、合成樹脂又はそれらの共重合体が挙げられる。

【0057】この成形体は、射出成形法、プレス成形法等によって形成される合成樹脂の成形体、シート成形法、フィルム成形法、溶融紡糸法によって形成されるシート、フィルム、繊維又はこれらの複合成形体である。

【0058】基材を溶解させる所定の薬剤としては、塩酸、硫酸、フッ酸、硝酸等の強力な無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の強力な無機アルカリ、蟻酸や酢酸等の有機酸、又は溶媒としての能力が高いアルコール類、シンナー、アセトン、トルエン、キシレン、ベンゼン、トリエタン、トリクレン等の有機溶媒が好適に使用される。また、光触媒粒子を被覆するセラミックス膜を溶解させる薬剤としては、強酸又は強アルカリが好適に使用される。このとき、基材及びセラミックス膜を同時に溶解させる薬剤を使用すると、製造にかかる手間、時間及び費用を減らすことができ好ましい。

【0059】この光触媒含有成形体は、薬剤溶解性セラミックス膜で被覆された光触媒粒子を、基材中に練り込んで担持させ、目的とする形状に仮成形させた後、セラミックス膜及び基材を溶解させる薬剤によって、成形体表面を溶解させて成形される。この薬剤によるセラミッ

クス膜及び基材の溶解は、成形体表面に突出して存在する光触媒のセラミックス膜を取り除いて光触媒粒子を露出させるとともに、成形体表面近くに埋没している光触媒粒子を新たに露出させ、より多くの光触媒粒子に光が照射されるようにするために行われる。

【0060】このように製造された光触媒含有成形体は、基材と接触している部分が光触媒として不活性なセラミックス膜であることから、光の照射によって発生する正孔及び電子が、セラミックス膜の立体障害によって基材まで到達しないような構造になっている。その結果、基材の劣化を抑制するとともに、光触媒粒子に直接接触することが可能な気相又は液相に存在する物質のみを、光触媒粒子の酸化還元作用によって分解することができる。また、外部に露出されずに担持体中に隠蔽されてしまっている光触媒粒子は、周囲を取り囲むセラミックス膜及び基材によって光の照射が遮断され、光触媒として不活性な状態で存在していることから、基材を劣化させることはない。

【0061】この光触媒含有成形体は、様々な材質の基材によって形成させることができ、さらに様々な場所で得られる光源を利用できることから、広範囲な用途に適用することができる。例えば、公共の施設、病院や食品工場、レストラン等の建物、喫煙所、自動車の車内、家屋の居間や台所、トイレ等、廃水処理設備、プール、貯水槽等に使用することができる。このとき、メシチリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)等による院内感染の防止、菌やカビの繁殖防止、食品の腐敗防止、大気汚染の防止、水質浄化等を効果的に行うことが可能である。

【0062】その他にも幅広い用途に適用することができるが、化学薬品やオゾンのような有毒な物質を使用せずに、光を照射するのみでこれらの効果を確実に発揮することができる。さらに、電灯の光や自然光でもよいために、低コスト、省エネルギーかつ安全に、メンテナンスフリーで長期間使用することができる。その上、基材と接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、成形体を構成する基材の劣化を抑制し、長期間に渡って使用することが可能である。

【0063】次に、上記実施形態の光触媒及びその製造方法並びに光触媒含有成形体及びその製造方法によって発揮される効果を以下に説明する。

- ・ 各実施形態の光触媒によれば、光触媒粒子としてアナターゼ型結晶構造を有する酸化チタンを使用することによって、光触媒活性が非常に高いうえ、化学的に安定であり、かつ無害である。

- ・ 各実施形態の光触媒によれば、光触媒粒子に導電性物質を担持させることによって、光触媒活性をさらに向上させることができる。

- ・ 各実施形態の光触媒によれば、多孔体の孔部に光触媒粒子を担持させることによって、物理的な耐久性を向上させることができる。さらに、担持させる光触媒粒子

の量を調節することが可能となる。

- ・ 各実施形態の光触媒によれば、光触媒として不活性なセラミックス膜で、光触媒粒子又は光触媒粒子を担持する多孔体を被覆することによって、光触媒周辺の物質又は光触媒を担持する基材の劣化を防ぐことができる。さらに、光触媒の物理的な耐久性を向上させることができるとともに、光触媒粒子の飛散を防止することができることから、飛散した光触媒粒子による環境汚染を防ぐことができる。

- ・ 各実施形態の光触媒によれば、細孔を有するセラミックス膜で光触媒を被覆することによって、積極的に有害物質等を細孔に吸着させるとともに、暗時においてもこれらの物質を濃縮することができ、環境浄化作用を一層高めることができる。

- ・ 各実施形態の光触媒によれば、セラミックス膜の細孔の孔径が1 nm～10 μmの範囲内にあることによって、光触媒粒子表面に到達する物質の大きさを制限することができ、気相又は液相に漂う微小な物質のみを選択的に無毒化することができる。また、無毒化が不必要であったり、困難であるような巨大な物質によって細孔が塞がれるのを防止することもできる。

- ・ 各実施形態の光触媒の製造方法によれば、セラミックスのゾル液を作製する際に界面活性剤を添加することによって、セラミックスのゾル液の多孔体表面への浸透性が向上し、膜の形成を容易に行うことができる。

- ・ 各実施形態の光触媒の製造方法によれば、セラミックスのゾル液を作製する際にアルコールアミン類又はグリコール類を添加することによって、濁りが消失して均一で透明な溶液が得られ、高性能な光触媒を製造することができる。

- ・ 各実施形態の光触媒の製造方法によれば、加熱焼成温度を700℃以下にすることによって、光触媒粒子の活性を低下させることなく、高性能の光触媒を製造することができる。

- ・ 実施形態の第1の光触媒の製造方法によれば、有機基を有する金属アルコキシドを含む膜を加熱焼成することによって、セラミックス形成の過程を利用して、簡単に細孔を形成させることができる。

- ・ 実施形態の第1の光触媒の製造方法によれば、セラミックスのゾル液に配合する金属アルコキシド又はセラミックスの選択や配合量等を変化させることによって、細孔の孔径、量、分布密度又は膜厚を目的に合わせて変化させたセラミックス膜を形成させることができる。

- ・ 実施形態の第2の光触媒の製造方法によれば、薬剤溶解性セラミックスを含む膜を薬剤で溶解させることによって、セラミックス膜に細孔を簡単に形成させることができる。

- ・ 実施形態の第2の光触媒の製造方法によれば、セラミックスのゾル液に配合する金属アルコキシド又はセラミックス及びそれらを溶解する薬剤の選択や配合量等を

変化させることによって、細孔の孔径、量、分布密度又は膜厚を目的に合わせて変化させたセラミックス膜を形成させることができる。

- ・ 実施形態の第3の光触媒の製造方法によれば、光触媒粒子の表面細孔又は多孔体の孔部に溶媒を含浸させて、加熱処理及び圧力処理の少なくとも1種の処理方法で処理することによって、細孔を容易に形成させることができる。さらに、加熱処理と圧力処理とを同時に、かつ急激に行うことによって、多孔質化を促進させることができる。

- ・ 実施形態の第3の光触媒の製造方法によれば、光触媒の細孔又は多孔体の孔部の状態を調節することによって、細孔の孔径、量、分布密度又は膜厚を目的に合わせて変化させたセラミックス膜を形成させることができる。

- ・ 実施形態の第3の光触媒の製造方法によれば、溶媒として表面張力が小さいものを使用することによって、光触媒粒子の表面細孔又は多孔体の孔部に浸透させやすくすることができる。

- ・ 実施形態の第3の光触媒の製造方法によれば、溶媒に界面活性剤を含有させるか、又は光触媒粒子若しくは多孔体の表面を溶媒で被覆した後に脱気することによって、光触媒粒子の表面細孔又は多孔体の孔部に浸透させやすくすることができる。

- ・ 実施形態の第3の光触媒の製造方法によれば、溶媒としてセラミックスのゾル液の溶媒と同じものを使用することによって、光触媒粒子又は多孔体の表面にセラミックス膜を強固に密着させることができる。

- ・ 実施形態の第3の光触媒の製造方法によれば、溶媒としてセラミックスのゾル液の溶媒と性質の異なるものを使用することによって、大きい細孔を形成させることができる。

- ・ 実施形態の光触媒含有成形体によれば、基材として多様な種類の化学合成材料を使用することができることから、光触媒の用途を拡大することができる。従って、院内感染の防止、微生物やカビの繁殖防止、食品の腐敗防止、大気汚染の防止、或いは水質浄化等を容易に行うことが可能である。

- ・ 実施形態の光触媒含有成形体によれば、成形体表面のみに存在する光触媒粒子の一部を露出させることによって、基材の劣化を防止することができるとともに、光触媒活性を十分に発揮させることができる。また、外部に露出されずに基材中に隠蔽されている光触媒粒子による基材の劣化も防止することができる。さらに、成形体の耐久性が高まることによって、長期間使用することができることから、経済的である。

- ・ 実施形態の光触媒含有成形体の製造方法によれば、成形体表層及びその付近に存在する光触媒を露出させることによって、より多くの光触媒粒子が露出された状態となり、成形体の光触媒活性を一層増大させることがで

きる。

- ・ 実施形態の光触媒含有成形体の製造方法によれば、基材及びセラミックス膜を同時に溶解させる薬剤を使用することによって、製造にかかる手間、時間及び費用を減らすことができる。

- ・ 各実施形態の光触媒及び光触媒含有成形体によれば、気相又は液相に浮遊する有害物質等を強力にかつ選択的に無毒化することができるとともに、抗菌、抗カビ効果を発揮させることができる。

- ・ 各実施形態の光触媒及び光触媒含有成形体によれば、化学物質やオゾンのような有害な薬剤を使用することなく、有害物質や微生物等を除去することが可能である。

- ・ 各実施形態の光触媒及び光触媒含有成形体によれば、身近に存在する光を利用して継続的に光触媒活性を発揮させることができることから、エネルギーの節約をすることができるうえ、経済的である。

- ・ 各実施形態の光触媒及び光触媒含有成形体によれば、維持にかかる手間や費用が少なく済むことから、経済的である。

- ・ 各実施形態の光触媒及び光触媒含有成形体によれば、非常に強力な酸化還元性触媒を容易かつ安価に使用することができることから、二酸化炭素やフロン、有毒ガス等の分解触媒、アルコールの脱水、脱水素化反応触媒等として利用することが可能である。

【0064】

【実施例】以下、前記実施形態を具体化した実施例及び比較例について説明する。

（実施例1）光触媒酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25）を10重量%の含有量となるように蒸留水中に分散させてスラリーとした。さらに、酸化チタンの分散性及び膜材との反応性を向上させるために、この酸化チタンスラリー100gに対して硝酸を2g添加した。そして、このスラリーをボールミルを用いて数時間微細化処理を行った。

【0065】次に、膜材として有機側鎖を有するシラン系アルコキシドであるA-187（日本ユニカ社製シランカップリング剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）を前記スラリー1kgに対して0.3モル添加した。そして、このスラリーをボールミルを用いて数時間微細化を行いながら、膜材を加水分解して光触媒酸化チタンの表面処理を行った。

【0066】続いて、このスラリーをスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥した後、得られた粉末を膜材と光触媒酸化チタンとの結合を高めるために130℃でエージング処理を行い、さらに膜材の有機側鎖を熱分解して多孔質化させるために、電気炉で500℃、10時間加熱焼成して光触媒の粉末を製造した。

（比較例1）実施例1の光触媒の製造過程で、エージング処理まで行われ、加熱焼成されていないものを比較例

1の未焼成の光触媒粉末とした。

（比較例2）光触媒酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25）の粉末を比較例2の粉末とした。

（比較例3）膜材として有機側鎖を有しないシラン系アルコキシドであるTEOS（テトラエチルオルトシリケート、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 SiR'_4 ）、及び溶媒としてアルコールを使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。

（細孔分布の測定1）実施例1、比較例1及び比較例2で得られた粉末について、セラミックス膜又は光触媒粒子表面の細孔の状態を細孔分布測定装置によって測定した。結果を図3に示す。なお、図3のグラフにおいて、横軸は細孔の孔径（Å）、縦軸は細孔容積（cc/g Å）を表す。

【0067】図3の結果より、膜材で被覆された光触媒を加熱焼成することによって、主に有機側鎖が熱分解し、多孔質化が進行されることが確認された。また、実施例1で製造されたセラミックス膜の細孔は、ほぼ平均値である30Åをピークとして、15～45Åの範囲内に95%以上が分布しており、ほぼ均一であることが示された。

（細孔分布の測定2）実施例1及び比較例3で得られた粉末について、セラミックス膜の細孔の状態を細孔分布測定装置によって測定した。結果を図4に示す。なお、図4のグラフにおいて、横軸は細孔の孔径（Å）、縦軸は細孔容積（cc/g Å）を表す。

【0068】図4の結果より、光触媒酸化チタンを被覆するセラミックス膜の細孔の状態は、膜材の有機側鎖の影響が大変大きいことが示された。即ち、実施例1の有機側鎖を有する膜材で形成されたものは、ほぼ平均値である30Åをピークにほぼ均一であったのに対して、比較例3の有機側鎖を有しない膜材で形成されたものは、このオーダーではほとんど細孔が形成されていなかった。

（実施例2）膜材としてA-187とTEOSとを1対1のモル比で配合したものを使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。

【0069】その結果、実施例1のA-187のみから構成される光触媒の約半分の細孔が確認された。従って、有機側鎖を有する膜材及び有機側鎖を有しない膜材を同時に用いることによって、細孔の量が制御されることが分かった。

（実施例3）膜材としてA-171 [$\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$]（日本ユニカ社製）を使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。

【0070】その結果、細孔の孔径のピークが約15Å程度のものが形成された。従って、有機側鎖の分子量によって細孔の孔径が制御でき、分子量の大きさに比例して大きな孔径の膜が形成されることが分かった。

（劣化抑制試験1）実施例1、比較例2～比較例4で得

られた粉末を繊維コート用ウレタン樹脂に均一に分散させ、これらをガラス面にコーティングしたものを試験片とした。但し、粉末を分散させていない試験片を作製して対照とした。これらの試験片を耐光試験機で100時間の耐光試験（カーボンアーク 紫外線強度： $14\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を行った後、樹脂の重量減少からそれぞれの粉末の劣化抑制能力を評価した。結果を図5に示す。

【0071】図5の結果より、実施例1の光触媒粉末は、比較例2の膜材で被覆されていない光触媒酸化チタンに比べて、著しく樹脂の劣化を抑制していることが示された。さらに、実施例1は、比較例2よりも約1.4倍耐久性が高いことが示された。

（光触媒能試験1）実施例1、比較例2及び比較例3で得られた粉末1.0gを 100 cm^2 のシャーレに均一に展開させ、これらを5リットルのガラス容器（上面は石英）に入れ、そこにアセトアルデヒドガスを供給した。但し、粉末を展開させていないシャーレを用意して対照とした。容器内が100ppmのアセトアルデヒドガス濃度に安定した後、ガスを循環させてこれを初期状態とした。そして、ブラックライトで容器上面から光を照射（紫外線強度： $1.4\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）させながら、ガスの濃度変化を10分毎に60分まで測定した。結果を図6に示す。

【0072】図6の結果より、実施例1の光触媒粉末のアセトアルデヒド分解能力は、比較例2の膜材で被覆されていない光触媒酸化チタンの能力と比べて、ほとんど劣らない程に高いものであることが示された。従って、実施例1の光触媒は、気相中において、臭気物質であるアセトアルデヒドガスを効果的に分解して消臭することができると確認された。

（光触媒能試験2）実施例1、比較例2及び比較例3で得られた粉末1.0gを $10\text{ g}/\text{リットル}$ のヨウ化カリウム溶液 100 ml に分散させ、高圧水銀ランプを10分間照射（紫外線強度： $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）させた。そして、それらの溶液を濾過し、分光光度計を用いてヨウ素の吸収ピーク（ 287.5 nm ）を測定し、ヨウ素イオンが酸化されて生成したヨウ素量を定量した。結果を図7に示す。

【0073】図7の結果より、実施例1の光触媒粉末の酸化力は、比較例2の膜材で被覆されていない光触媒酸化チタンの酸化力と比べて、ほとんど劣らない程に高いものであることが示された。従って、実施例1の光触媒は、液相中において、イオン化傾向が非常に強いヨウ素イオンを効果的に酸化したことから、その他の有害物質をも効果的に酸化して無毒化できることが容易に推測される。また、比較例3の膜材としてTEOSで被覆されたものは、ほとんど酸化力がないことが分かる。これは、図4に示した膜の細孔の状態と大きく関わっており、孔径が $1\text{ nm}\sim 10\mu\text{ m}$ の範囲内にある細孔が、水やヨウ素イオンの進入を容易にしているためであると考

えられる。

【0074】さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2の結果より、膜の細孔の状態を選択することによって、気相系に効果があるもの、気相系－水相系に効果があるもの、或いは気相系に効果があつて水相系に効果がないもの等、目的に応じた膜の設計が可能であることが示された。さらに、光触媒を担持させる基材について、必要とされる寿命及び機能性を考慮した製品設計が可能であることも示された。

（実施例4）膜材として、加熱焼成によって生ずる酸化物がフッ酸に溶解性のあるTEOSと、溶解性のないアルミニウムイソプロポキシド $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ （アルミニウムアルコキシド）とを1対1のモル比で配合したものを使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。さらに、この粉末をフッ酸溶液中に浸漬させることによって、フッ酸に溶解性のあるTEOSを溶出させて多孔質化させた。

【0075】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、比較例2の粉末と比べて約1.0倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、それぞれ高い効果が示された。

（実施例5）膜材として、加熱焼成によって生ずる酸化物がフッ酸に溶解性のあるTEOSと、溶解性のないアルミニウムイソプロポキシドとを1対4のモル比で配合したものを使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。さらに、この粉末をフッ酸溶液中に浸漬させることによって、フッ酸に溶解性のあるTEOSを溶出させて多孔質化させた。

【0076】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、実施例4の光触媒粉末と比べて約1.5倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、実施例4の光触媒粉末と比べるとやや劣っているが、比較例3及び対照と比べるとそれぞれ高い効果が示された。

（実施例6）膜材として、加熱焼成によって生ずる酸化物が硫酸に溶解性のあるチタンイソプロポキシドと、溶解性のないアルミニウムイソプロポキシドとを1対1のモル比で配合したものを使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。さらに、この粉末を硫酸溶液中に浸漬させることによって、硫酸に溶解性のあるチタンイソプロポキシドを溶出させて多孔質化させた。

【0077】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、比較例2の粉末と比べて約10倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、それぞれ高い効果が示された。

（実施例7）膜材として、加熱焼成によって生ずる酸化物が苛性ソーダに溶解性のあるチタンイソプロポキシドと、溶解性のないアルミニウムイソプロポキシドとを1対1のモル比で配合したものを使用して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。さらに、この粉末を苛性ソーダ溶液中に浸漬させることによって、苛性ソーダに溶解性のあるチタンイソプロポキシドを溶出させて多孔質化させた。

【0078】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、比較例2の粉末と比べて約10倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、それぞれ高い効果が示された。

（実施例8）膜材として、加熱焼成によって生ずる酸化物が苛性ソーダに溶解性のある超微粒子シリカゾル（粒子径7nm）と、溶解性のない超微粒子ジルコニアゾル（粒子径10nm）とを固形分にして1対1の重量比で配合した。この配合物15g（固形分）を、10%の酸化チタンスラリー1kgに添加して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。さらに、この粉末を苛性ソーダ溶液中に浸漬させることによって、苛性ソーダに溶解性のある超微粒子シリカゾルを溶出させて多孔質化させた。

【0079】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、比較例2の粉末と比べて約10倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、それぞれ高い効果が示された。

（実施例9）膜材として、加熱焼成によって生ずる酸化物が苛性ソーダに溶解性のある超微粒子シリカゾル（粒子径20nm）と、溶解性のない超微粒子ジルコニアゾル（粒子径10nm）とを固形分にして1対1の重量比で配合した。この配合物15g（固形分）を、10%の

酸化チタンスラリー1kgに添加して、実施例1と同様に光触媒粉末を製造した。さらに、この粉末を苛性ソーダ溶液中に浸漬させることによって、苛性ソーダに溶解性のある超微粒子シリカゾルを溶出させて多孔質化させた。

【0080】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、実施例8の光触媒の細孔と比べるとやや大きめであるが、数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、実施例8の光触媒と比べて劣化抑制効果が約10%低下したが、比較例2の粉末と比べて効果が高かったことが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、それぞれ実施例8の光触媒より約20%高い効果が示された。

（実施例10）光触媒酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25）を20重量%の含有量となるようにキシレン中に分散させてスラリーとした。このスラリーをボールミルを用いて数時間微細化処理した後、噴霧乾燥を行って粉末を得た。この得られた粉末の含有量が10重量%となるように蒸留水中に分散させてスラリーとした。

【0081】次に、膜材として有機側鎖を有するシラン系アルコキシドであるA-187を前記スラリー1kgに対して0.3モル添加した。そして、このスラリーを加水分解して光触媒酸化チタンの表面処理を行った。

【0082】続いて、このスラリーをスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥した後、得られた粉末を膜材と光触媒酸化チタンとの結合を高めるために130℃でエージング処理を行い、さらに膜材の有機側鎖を熱分解して多孔質化させるために、電気炉で500℃、10時間加熱焼成して光触媒の粉末を製造した。

【0083】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、約50Åをピークとした数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、比較例2の粉末と比べて約10倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1及び光触媒能試験2と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力及び液相中での酸化力を評価したところ、それぞれ非常に高い効果が示された。

（実施例11）吸着剤（水沢化学社製のミズカナイト）を1Torr以下に減圧し、この吸着剤に対して固形分で10%の光触媒酸化チタンゾルとイソブチルアルコールとを攪拌しながら加え、10%のスラリーを作製した後、噴霧乾燥を行って粉末を得た。この得られた粉末の含有量が10重量%となるように蒸留水中に分散させてスラリーとした。

【0084】次に、膜材としてTEOSを前記スラリー1kgに対して0.3モル添加した。そして、このスラ

リーを加水分解して光触媒酸化チタンの表面処理を行った。続いて、このスラリーをスプレッドライヤーを用いて噴霧乾燥した後、得られた粉末を膜材と光触媒酸化チタンとの結合を高めるために100℃でエージング処理を行い、さらに加圧炉に入れて10気圧、150℃で10分間加圧し、一気に常圧まで解放させて粉末を得た。この得られた粉末を電気炉で500℃、10時間焼成して光触媒の粉末を製造した。

【0085】この粉末について細孔分布の測定1及び細孔分布の測定2と同様に細孔分布を評価したところ、数Å～数十Åオーダーの細孔が多数確認された。また、劣化抑制試験1と同様に劣化抑制試験を行ったところ、比較例2の粉末と比べて約10倍の劣化抑制効果があることが確認された。さらに、光触媒能試験1と同様に、気相中でのアセトアルデヒドガス分解能力を評価したところ、比較例3の粉末より約3倍高い分解能力が発揮された。また、光触媒能試験2と同様に、液相中での酸化力を評価したところ、高い効果が示された。

（実施例12）実施例1で得られた光触媒粉末を、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂に対して5重量%混合した混練ペレットを作製し、熔融紡糸装置によって光触媒粒子含有繊維を作製した。この繊維を苛性ソーダ溶液に浸漬させて、繊維表面及びそこに存在する光触媒を被覆するセラミックス膜を溶解させた後、水洗及び乾燥させて光触媒含有成形体を製造した。

（比較例4）光触媒酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25）を用いて、実施例12と同様に光触媒含有成形体を製造した。

（劣化抑制試験2）実施例12及び比較例4で得られた光触媒含有成形体をガラス面に固定したものを試験片とした。これらの試験片を耐光試験機で100時間の耐光試験（カーボンアーク 紫外線強度：14mW/cm²）を行った後、成形体の重量減少からそれぞれの成形体の劣化抑制能力を評価した。

【0086】その結果、実施例12の成形体は、比較例4の成形体に比べて、約10倍耐久性が高いことが示された。

（光触媒能試験3）実施例12及び比較例4で得られた光触媒含有成形体を、光触媒試験1と同様にアセトアルデヒドガス分解能力を評価した。

【0087】その結果、実施例12の成形体は、比較例4の成形体より分解能力が格段に向上していたことが示された。

（実施例13）実施例1で得られた光触媒粉末を、ナイロン樹脂に対して10重量%混合した混練ペレットを作製し、射出成型機によって光触媒含有シートを作製した。このシートを塩酸に浸漬させて、シート表面を溶解した後、水洗及び乾燥させた。さらに、シート表面に存在するセラミックス膜を苛性ソーダに浸漬させることによって溶解させた後、水洗及び乾燥させて光触媒含有成

形体を製造した。

（比較例5）光触媒酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25）を用いて、実施例13と同様に光触媒含有成形体を製造した。

（劣化抑制試験3）実施例13及び比較例5で得られた光触媒含有成形体を、劣化抑制試験2と同様に劣化抑制能力を評価した。

【0088】その結果、実施例13の成形体は、比較例5の成形体に比べて、約10倍耐久性が高いことが示された。

（光触媒能試験4）実施例13及び比較例5で得られた光触媒含有成形体を、光触媒試験1と同様にアセトアルデヒドガス分解能力を評価した。

【0089】その結果、実施例13の成形体は、比較例5の成形体より分解能力が格段に向上していたことが示された。

（実施例14）実施例6において、硫酸によって光触媒を被覆するセラミックス膜を溶解する前の状態の光触媒粉末を、ポリエチレン樹脂に対して10重量%混合した混練ペレットを作製し、フィルム成型機によって光触媒含有フィルムを作製した。このフィルムをエチルベンゼンに浸漬させて、フィルム表面を溶解した後、水洗及び乾燥させた。さらに、フィルム表面に存在するセラミックス膜を硫酸に浸漬させることによって溶解させた後、水洗及び乾燥させて光触媒含有成形体を製造した。

（比較例6）光触媒酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25）を用いて、実施例14と同様に光触媒含有成形体を製造した。

（劣化抑制試験4）実施例14及び比較例6で得られた光触媒含有成形体を、劣化抑制試験2と同様に劣化抑制能力を評価した。

【0090】その結果、実施例14の成形体は、比較例6の成形体に比べて、約10倍耐久性が高いことが示された。

（光触媒能試験5）実施例14及び比較例6で得られた光触媒含有成形体を、光触媒試験1と同様にアセトアルデヒドガス分解能力を評価した。

【0091】その結果、実施例14の成形体は、比較例6の成形体より分解能力が格段に向上していたことが示された。なお、前記実施形態を以下のように変更して構成することもできる。

・ 前記第1の光触媒の製造方法において、有機基を有する金属アルコキシドの有機基の大きさが異なるものを複数種類混合して、膜を形成すること。

【0092】このように構成した場合、様々な大きさの細孔を含む膜を形成させることができることから、光触媒の用途をさらに拡大させることが可能である。

・ 前記第2の光触媒の製造方法において、薬剤溶解性を有する金属アルコキシドのゾル粒子又は薬剤溶解性セラミックス微粒子の粒子径が異なるものを複数種類混合

して、膜を形成すること。

【0093】このように構成した場合、様々な大きさの細孔を含む膜を形成させることができることから、光触媒の用途をさらに拡大させることが可能である。

・ 前記第1、第2及び第3の光触媒の製造方法において、セラミックス膜の細孔を形成させる際に必要となる、様々な要素を組み合わせたり、又はそれらの作業を独立に複数回繰り返して膜を積層させたりすること。

【0094】このように構成した場合、細孔の量や孔径等が膜の内側と外側において異なったものや、傾斜的に変化したもの等、特異な3次元構造を有するセラミックス膜を形成させることが可能である。

【0095】次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

・ 前記光触媒粒子は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンである請求項1又は請求項2に記載の光触媒。

【0096】このように構成した場合、化学的に安定でありかつ無害であるとともに、非常に高い光触媒活性を発揮させることができる。

・ さらに導電性物質を担持する請求項1又は請求項2に記載の光触媒。

【0097】このように構成した場合、光触媒活性をさらに向上させることができる。

・ さらにアルコールアミン類又はグリコール類を前記セラミックスのゾル液に添加する請求項3から請求項5のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【0098】このように構成した場合、セラミックスのゾル液が透明で均一となり、高性能な光触媒を容易に製造することが可能となる。

・ 前記加熱焼成は、700℃以下の温度で行う請求項3から請求項5のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【0099】このように構成した場合、光触媒粒子の活性を低下させることなく、高性能の光触媒を製造するこ

とができる。

【0100】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。請求項1に記載の光触媒によれば、光触媒の耐久性を向上させ、多孔体に担持する光触媒粒子の量を調節して光触媒活性を調節できるとともに、セラミックス膜の細孔を目的に合わせてより多彩に形成させることができる。

【0101】請求項2に記載の光触媒によれば、請求項1に記載の発明の効果に加え、セラミックス膜の細孔を目的に合わせて形成させることができる。請求項3から請求項5のいずれかに記載の光触媒の製造方法によれば、セラミックス膜の細孔を目的に合わせてより多彩に形成させた光触媒を容易に製造することができる。

【0102】請求項6に記載の光触媒含有成形体によれば、光触媒をより多くの用途に適用することができる。請求項7に記載の光触媒含有成形体の製造方法によれば、請求項6に記載の発明の効果に加え、より多くの用途に適用できる光触媒含有成形体を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)は実施形態の光触媒粒子を膜で被覆した光触媒を示す正面図、(b)は実施形態の多孔体を膜で被覆した光触媒を示す正面図。

【図2】 実施形態の光触媒含有成形体を示す正面図。

【図3】 実施例の細孔分布の測定1の結果を示す図。

【図4】 実施例の細孔分布の測定2の結果を示す図。

【図5】 実施例の劣化抑制試験1の結果を示す図。

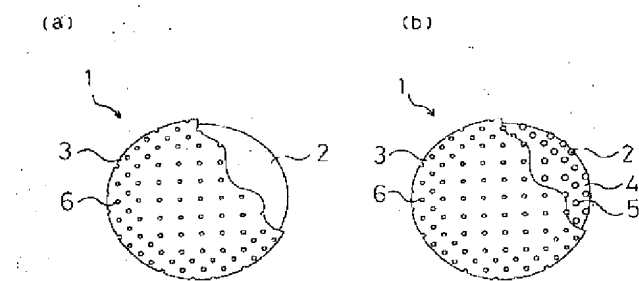
【図6】 実施例の光触媒能試験1の結果を示す図。

【図7】 実施例の光触媒能試験2の結果を示す図。

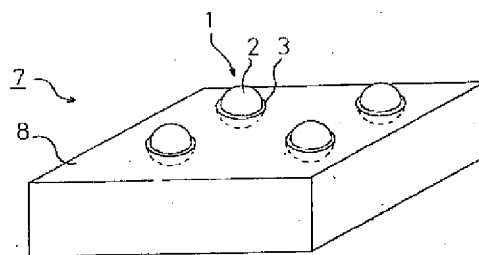
【符号の説明】

1…光触媒、2…光触媒粒子、3…セラミックス膜、4…多孔体、5…孔部、6…細孔、7…光触媒含有成形体、8…基材。

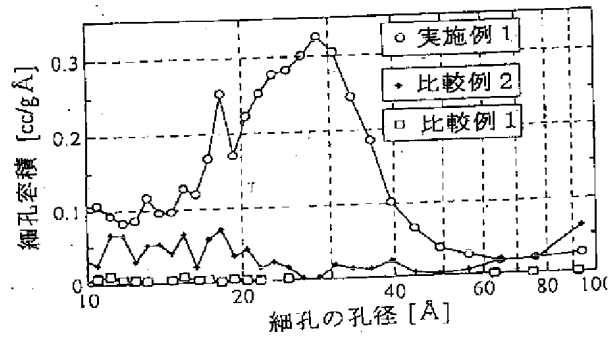
【図1】



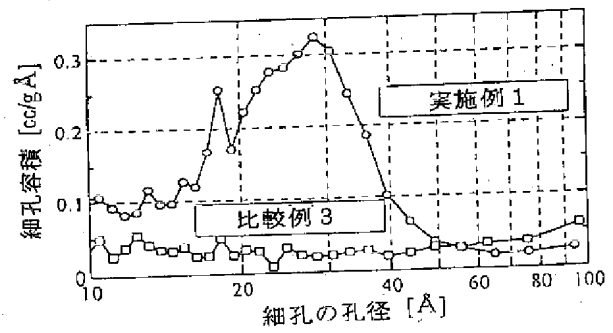
【図2】



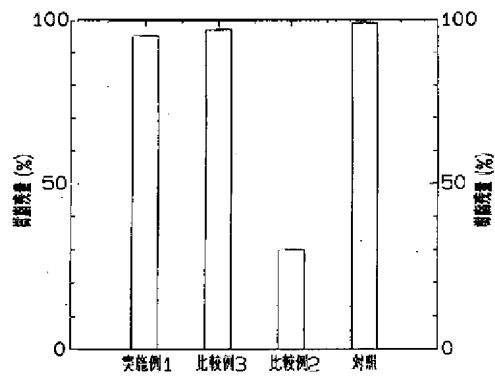
【図3】



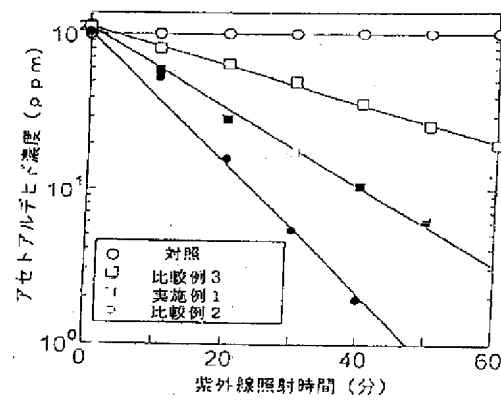
【図4】



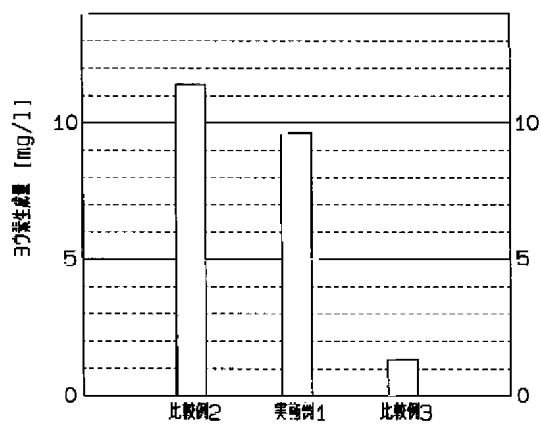
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒粒子又は多孔体表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持したもののについて、その表面を、光触媒として不活性で有機基を有するセラミックスのゾル液で被覆し、その有機基を焼失して形成されたセラミックス膜の細孔を通して光触媒粒子の一部が外部に露出した光触媒。

【請求項2】 前記セラミックス膜の細孔がほぼ均一で、その孔径が1nm～10μmの範囲内にある請求項1に記載の光触媒。

【請求項3】 光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を、1～1000Åの大きさの有機基を有し、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で被覆した後、加熱焼成する光触媒の製造方法。

【請求項4】 所定の薬剤に溶解する性質を有する1～1000Åの粒子径のセラミックスと、所定の薬剤に溶解しない性質を有するセラミックスとを混合したセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を被覆した後、加熱焼成し、所定の薬剤で溶解する光触媒の製造方法。

【請求項5】 光触媒粒子の表面細孔又は光触媒粒子を担持した多孔体の孔部に溶媒を含浸させた後、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は多孔体の表面を被覆し、次いで加熱、加圧、減圧及び焼成の少なくとも1種の処理法によって内在する溶媒を放出又は消失させる光触媒の製造方法。

【請求項6】 請求項3、請求項4又は請求項5に記載の光触媒の製造方法により得られ、細孔を有する光触媒を含有する基材を所定形状に成形した成形体であって、前記細孔を通して表面に存在する光触媒粒子の一部を露出した光触媒含有成形体。

【請求項7】 前記基材表面の少なくとも一部を、基材を溶解する薬剤で溶解する請求項6に記載の光触媒含有成形体の製造方法。

【請求項8】 所定の薬剤に溶解する性質を有し、かつ光触媒として不活性なセラミックス膜で光触媒粒子を被覆した光触媒を、基材に練り込んで所定形状に成形した後、基材及びその表層のセラミックス膜を所定の薬剤により溶解させて、最表層に存在する光触媒粒子の一部を露出した光触媒含有成形体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の光触媒は、光触媒粒子又は多孔体表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持したもののについて、その表面を、光触媒として不活性で有機基を有するセラミックスのゾル液で被覆し、その有機基を焼失して形成されたセラミックス膜の細孔を通して光触媒粒子の一部が外部に露出したものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】請求項3に記載の光触媒の製造方法は、光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を、1～1000Åの大きさの有機基を有し、光触媒として不活性なセラミックスのゾル液で被覆した後、加熱焼成するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】請求項4に記載の光触媒の製造方法は、所定の薬剤に溶解する性質を有する1～1000Åの粒子径のセラミックスと、所定の薬剤に溶解しない性質を有するセラミックスとを混合したセラミックスのゾル液で、光触媒粒子又は表面の多数の孔部に光触媒粒子を担持した多孔体を被覆した後、加熱焼成し、所定の薬剤で溶解するものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】請求項6に記載の光触媒含有成形体は、請求項3、請求項4又は請求項5に記載の光触媒の製造方法により得られ、細孔を有する光触媒を含有する基材を所定形状に成形した成形体であって、前記細孔を通して表面に存在する光触媒粒子の一部を露出したものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】請求項7に記載の光触媒含有成形体の製造

方法は、請求項 6 に記載の発明において、前記基材表面の少なくとも一部を、基材を溶解する薬剤で溶解するものである。請求項 8 に記載の光触媒含有成形体は、所定の薬剤に溶解する性質を有し、かつ光触媒として不活性なセラミックス膜で光触媒粒子を被覆した光触媒を、基材に練り込んで所定形状に成形した後、基材及びその表層のセラミックス膜を所定の薬剤により溶解させて、最表層に存在する光触媒粒子の一部を露出したものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 1 0 2】請求項 6 及び請求項 8 に記載の光触媒含有成形体によれば、光触媒をより多くの用途に適用することができる。請求項 7 に記載の光触媒含有成形体の製造方法によれば、請求項 6 に記載の発明の効果に加え、より多くの用途に適用できる光触媒含有成形体を容易に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号

B 0 1 J 37/02
C 0 1 G 23/047
C 0 8 J 3/20
5/00
7/06
C 0 9 D 1/00
// C 0 8 K 9/02
C 0 8 L 101/00
D 0 1 F 1/10

F I

B 0 1 J 37/02 3 0 1 Z
C 0 1 G 23/047
C 0 8 J 3/20 Z
5/00
7/06 Z
C 0 9 D 1/00
C 0 8 K 9/02
C 0 8 L 101/00
D 0 1 F 1/10

(72)発明者 藤田 和朋
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内

(72)発明者 今泉 茂巳
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内

(72)発明者 菅原 吉規
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内

(72)発明者 林 浩司
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内

(72)発明者 山下 典男
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内

(72)発明者 神山 真一
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内

(72)発明者 二村 宏
岐阜県羽島郡笠松町北及 47 岐阜県繊維試験場 内